

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

A3

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11071581 A

(43) Date of publication of application: 16 . 03 . 99

(51) Int. Cl.

C09K 11/78

(21) Application number: 10172909

(22) Date of filing: 19 . 06 . 98

(30) Priority: 19 . 06 . 97 JP 09162211

(71) Applicant: KASEI OPTONIX CO LTD

(72) Inventor: OTO AKIHIRO  
HISAMUNE TAKAYUKI(54) RARE EARTH BORATE FLUORESCENT  
SUBSTANCE AND ITS PRODUCTION

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a rare earth borate fluorescent substance having a far higher luminance than that of a conventional vacuum ultraviolet ray excitable fluorescent substance and to provide a method for producing the rare earth borate fluorescent substance.

SOLUTION: This rare earth borate fluorescent substance is represented by the following formula ( $Y_{1-x-y}$ ,  $Gd_x$ ,

$Tb_y$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> {(x) is a numerical value within the range of  $0.08 \leq (x) \leq 0.8$ ; (y) is a numerical value within the range of  $0.05 \leq (y) \leq 0.25$ ; [(x)+(y)] is a numerical value within the range of  $0.13 \leq [(x)+(y)] \leq 1.0$ ). The method for producing the rare earth borate fluorescent substance comprises compounding a B raw material in an amount so as to provide 1.05-1.8 times (molar ratio) based on the stoichiometric amount represented by the following formula in Y, Gd and Tb raw materials and the B raw material, sufficiently mixing the raw materials and then baking the resultant mixture.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71581

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 K 11/78

識別記号

CPK

F I

C 0 9 K 11/78

CPK

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-172909

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月19日

(31) 優先権主張番号 特願平9-162211

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝公園一丁目 8 番12号

(72) 発明者 大戸 章裕

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(72) 発明者 久宗 孝之

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 希土類硼酸塩蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の真空紫外線励起蛍光体よりも、一層高輝度の希土類硼酸塩蛍光体及びその製造方法を提供しようとするものである。

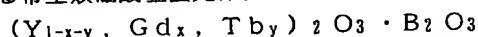
【解決手段】 下記の一般式で表される希土類硼酸塩蛍光体、並びに、Y、Gd、Tb及びB原料の中、B原料を下記の一般式の化学量論量の1.05~1.8倍量(モル比)となる割合で配合して十分混合した後、焼成して希土類硼酸塩蛍光体を製造する方法である。

$(Y_{1-x-y}, Gd_x, Tb_y)_2 O_3 \cdot B_2 O_3$

(式中、xは $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲、yは $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲、 $x+y$ は $0.13 \leq x+y < 1.0$ の範囲の数値である。)

## 【特許請求の範囲】

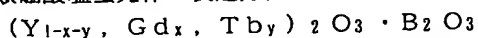
【請求項1】 下記の一般式で表されることを特徴とする希土類硼酸塩蛍光体。



(式中、 $x$ は $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲、 $y$ は $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲、 $x+y$ は $0.13 \leq x+y < 1.0$ の範囲の数値である。)

【請求項2】 イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb) 及び硼素 (B) の各化合物からなる原料を混合した後焼成して下記の一般式で表される希土類硼酸塩蛍光体を製造する方法において、硼素

(B) 原料を下記化学量論量の $1.05 \sim 1.8$ 倍量 (モル比) となる割合で配合することを特徴とする希土類硼酸塩蛍光体の製造方法。



(式中、 $x$ は $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲、 $y$ は $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲、 $x+y$ は $0.13 \leq x+y < 1.0$ の範囲の数値である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、3価のテルビウム付活希土類硼酸塩蛍光体及びその製造方法に関し、特に、 $172\text{ nm}$ の真空紫外線による励起下で高効率に発光し、真空紫外線励起蛍光ランプやプラズマディスプレイパネル (PDP) 等に適した蛍光体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、一般の照明用蛍光ランプの分野では、水銀の放電により放射する波長 $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の紫外線で励起され、発光する蛍光体が使用されてきた。しかし、近年、水銀の使用は環境問題等から制限される方向にあり、そのため、水銀レス蛍光灯としてキセノン (Xe) のエキシマー発光 ( $Xe_2^+ \rightarrow 2Xe + h\nu$ ) による波長 $172\text{ nm}$ の真空紫外光を励起源とする蛍光ランプ、及び、そのための蛍光体が求められている。

【0003】 真空紫外領域の励起光を用いる蛍光体としてはXeの共鳴発光による ( $Xe^+ \rightarrow Xe + h\nu$ ) による波長 $147\text{ nm}$ の真空紫外線を励起源とするプラズマディスプレイパネル (PDP) 用の蛍光体が知られている。

【0004】 Tb付活の希土類硼酸塩蛍光体としては、例えば、 $YBO_3 : Tb$  蛍光体がJ. Chem. Phys. 47, 1920 (1967) に紹介され、また  $YBO_3 : Tb$  及び  $GdBO_3 : Tb$  がJ. Electrochem. Soc. 114, 613 (1967) に紹介されている。さらに、特開平7-3261号公報には、一般式  $a(R_{1-x}, Tb_x)_2 O_3 \cdot bB_2 O_3$  (但し、RはY, La, Gdのうち少なくとも一種) で表される、Tb付活希土類硼酸塩蛍光体のTb付活量を特定の量に調整することによって、希ガス放電による

波長 $147\text{ nm}$ の真空紫外線励起により発光効率を向上させ、PDP等に有用であると記載されているが、その蛍光体の組成と蛍光体の特性との関係については具体的な記載はない。波長 $172\text{ nm}$ の真空紫外光を励起源とするときの、蛍光体の特性についても何も記載されていない。

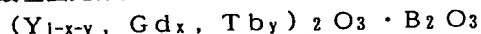
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の課題を解消し、例えば、希ガス放電による波長 $172\text{ nm}$ の真空紫外光を励起源とし、従来の真空紫外線励起蛍光体よりも、一層高輝度の希土類硼酸塩蛍光体及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、次の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

(1) 下記の一般式で表されることを特徴とする希土類硼酸塩蛍光体。

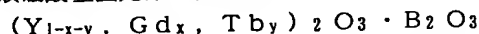


(式中、 $x$ は $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲、 $y$ は $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲、 $x+y$ は $0.13 \leq x+y < 1.0$ の範囲の数値である。)

【0007】 (2) 真空紫外線で励起する前記(1)記載の希土類硼酸塩蛍光体。

(3) 前記励起源として $172\text{ nm}$ の真空紫外線を用いる前記(2)記載の希土類硼酸塩蛍光体。

【0008】 (4) イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb) 及び硼素 (B) の各化合物からなる原料を混合した後焼成して下記の一般式で表される希土類硼酸塩蛍光体を製造する方法において、硼素 (B) 原料を下記化学量論量の $1.05 \sim 1.8$ 倍量 (モル比) となる割合で配合することを特徴とする希土類硼酸塩蛍光体の製造方法。



(式中、 $x$ は $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲、 $y$ は $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲、 $x+y$ は $0.13 \leq x+y < 1.0$ の範囲の数値である。)

【0009】 (5) 前記混合物を空气中又は還元性雰囲気下で $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ の温度で $2 \sim 40$ 時間焼成することを特徴とする前記(5)記載の希土類硼酸塩蛍光体の製造方法。

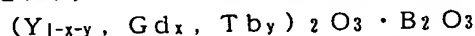
(6) 前記還元性雰囲気として、 $0.5 \sim 2\%$ の水素を含有する窒素ガス、必要に応じて水蒸気を含有する前記ガスを流しながら焼成することを特徴とする前記(5)記載の希土類硼酸塩蛍光体の製造方法。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、Tb付活希土類硼酸塩蛍光体の母体としてイットリウム (Y) の硼酸塩とガドリニウム (Gd) の硼酸塩を特定の割合で固溶させてなる希土類の硼酸塩を用い、テルビウムで付活することによ

り、波長172nmの真空紫外線励起下で高輝度の発光を呈することを見出し、本発明を完成することに成功した。

【0011】即ち、本発明の蛍光体は下記の一般式で表されるテルビウム付活希土類硼酸塩蛍光体である。



式中、 $x$ は $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲、 $y$ は $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲、 $x+y$ は $0.13 \leq x+y < 1.0$ の範囲の数値であり、好ましくは、 $x$ は $0.10 \leq x \leq 0.75$ の範囲、 $y$ は $0.08 \leq y \leq 0.20$ の範囲、 $x+y$ は $0.18 \leq x+y \leq 0.95$ の範囲にあるのがよい。

【0012】本発明の蛍光体は、次のようにして製造することができる。蛍光体原料としては、例えば下記の物質を使用することができる。

(1) 酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )、又は水酸化イットリウム、硼酸イットリウム等、高温で焼成することにより容易に $Y_2O_3$ を生成するイットリウム化合物。

(2) 酸化ガドリニウム ( $Gd_2O_3$ )、又は水酸化ガドリニウム、硼酸ガドリニウム等、高温で焼成することにより容易に $Gd_2O_3$ を生成するガドリニウム化合物。

(3) 酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ )、又は硼酸テルビウム、塩化テルビウム等、高温で焼成することにより容易に酸化テルビウムを生成するテルビウム化合物。及び

(4) 酸化硼素 ( $B_2O_3$ )、又は硼酸 ( $H_3BO_3$ ) 等の高温で焼成することにより容易に $B_2O_3$ を生成する硼素化合物。

【0013】上記蛍光体原料のY、Gd、Tb及びBの各化合物の中、Bの化合物は上記化学量論量の1.05～1.8倍量(モル比)、好ましくは1.1～1.6倍量(モル比)となるようにB化合物を上記化学量論量よりも過剰に秤量し、十分に混合する。このように、B化合物を前記化学量論量に対して過剰に配合することにより、蛍光体の発光輝度を向上させることができる。これは、過剰に添加された酸化硼素 ( $B_2O_3$ )、硼酸 ( $H_3BO_3$ ) 等の硼素化合物が融剤として機能し、硼酸塩蛍光体の結晶化を促進するためであると考えられる。

【0014】なお、前記蛍光体原料中、希土類金属元素であるY、Gd及びTbの各化合物は一旦溶媒中に溶解し、混合した後、これに沈殿剤となる、例えば硼酸、アルカリ等を添加して、これらの希土類金属元素の硼酸塩、水酸化物等として共沈させる、いわゆる共沈法により混合してもよい。

【0015】これら混合物は、空气中又は還元性雰囲気下で1000～1350℃の温度で2～40時間、好ましくは1080～1250℃の温度で2～6時間かけて1回以上焼成する。また、得られた蛍光体の発光輝度をより高めるためには、還元性雰囲気下で焼成することが

好ましい。具体的には、蛍光体原料を充填する坩堝等の耐熱性容器を、水素を0.5～2%含有する窒素ガス気流中に置いて焼成する。これらの還元性雰囲気中には水蒸気が含まれていてもよい。

【0016】焼成を終えた焼成物は、水洗し、乾燥した後、篩にかけて分散性を良くし、粒子径を揃えることによって、上記一般式で表される本発明のテルビウム付活希土類硼酸塩蛍光体を得ることができる。このようにして得た本発明の蛍光体は、主として  $(Y_{1-x-y}, Gd_x, Tb_y)_2O_3 \cdot B_2O_3$  の組成を有する結晶体からなることが、X線解析の結果から確認される。現実的には、上記組成の結晶体に、上記組成から化学量論的に若干ずれた組成の複合酸化物や、若干の未反応物質(希土類元素や硼素の酸化物)がほんの一部含まれている場合もあるので、本明細書ではこれらを含めて、 $(Y_{1-x-y}, Gd_x, Tb_y)_2O_3 \cdot B_2O_3$  なる一般式で表記することにした。

【0017】この蛍光体は、紫外線、真空紫外線などで励起すると黄緑色発光を呈し、特に172nmの真空紫外線で励起すると高輝度の黄緑色発光を示す。そのため、本発明の蛍光体は、プラズマディスプレイ(PDP)や複写機用光源としての蛍光ランプ等の蛍光膜として用いられる、真空紫外線励起用蛍光体として特に有用である。

【0018】図1は、付活剤であるTbの濃度(y値)を0.12に一定に保持し、Tb付活硼酸塩蛍光体  $\{(Y_{0.88-x}, Gd_x, Tb_{0.12})_2O_3 \cdot B_2O_3\}$  のGdの固溶量(x値)を変化させた時の、各蛍光体の172nm真空紫外線励起下における相対発光輝度を示したグラフである。グラフは、 $x=0$ (Gdが固溶していない)、 $y=0.12$ の蛍光体( $Y_{0.88}, Tb_{0.12})_2O_3 \cdot B_2O_3$  蛍光体の発光輝度を100とし、Gdの固溶量を変化させたときの蛍光体の発光輝度を図示したものである。なお、Tbの濃度(y値)が0.12以外の濃度の場合でも、Tb付活硼酸塩蛍光体  $\{(Y_{1-x-y}, Gd_x, Tb_y)_2O_3 \cdot B_2O_3\}$  の相対発光輝度は、図1とほぼ同じような相関があることが確認された。

【0019】図1から明らかなように、本発明の希土類硼酸塩蛍光体において、Yの硼酸塩に固溶させるGdの固溶量(x値)は、得られる蛍光体の172nm真空紫外線励起下での発光輝度の観点から、ほぼ、 $0.08 \leq x \leq 0.8$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.10 \leq x \leq 0.75$ の範囲とするのがより好ましい。

【0020】図2は、蛍光体母体中に固溶しているGdの量(x値)を0.44に一定に保持した、Tb付活硼酸塩蛍光体  $\{(Y_{0.56-y}, Gd_{0.44}, Tb_y)_2O_3 \cdot B_2O_3\}$  の付活剤であるTbの濃度(y値)を変化させた時の、各蛍光体の172nm真空紫外線励起下における相対発光輝度を図示したグラフである。なお、蛍光

体に固溶しているGdの量(x値)が0.44以外でも、Tb付活硼酸塩蛍光体 $\{(Y_{1-x-y}, Gd_x, Tb_y)_2O_3 \cdot B_2O_3\}$ の付活剤濃度(y値)と、得られる各蛍光体の相対輝度は、図2とほぼ同じような相関があることが確認された。

【0021】図2から明らかなように、本発明の希土類硼酸塩蛍光体の付活剤(Tb)の濃度(x値)は、得られる蛍光体の172nm真空紫外線励起時の発光輝度の点から、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲にあるのが良く、特に $0.08 \leq y \leq 0.20$ の範囲とするのがより

(実施例1)

酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )  
酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ )  
酸化テルビウム( $Tb_4O_7$ )  
硼酸( $H_3BO_3$ )

上記各原料を秤取し、これを十分に混合後、アルミナ増埴に充填して2%の水素を含有する窒素ガスを流しながら還元性雰囲気下、1080℃で3時間焼成した。

【0024】前記の焼成物を冷却後、水洗し、乾燥してから篩にかけて分散処理して蛍光体を得た。この蛍光体は、X線回折計によって求めた蛍光体粉末のX線回折図の解析から、 $YBO_3$ 組成及び $GdBO_3$ 組成にそれぞれ固有のパターンに近似したパターンを呈し、この両組成の固溶体が生成しているものと推定されたため、下記の組成式からなるTb付活希土類硼酸塩蛍光体であるとした(以下、同様)。

$(Y_{0.44}, Gd_{0.44}, Tb_{0.12})_2O_3 \cdot B_2O_3$

この蛍光体に172nmの真空紫外線を照射し、その発

好ましい。

【0022】本発明の希土類硼酸塩蛍光体は、特に、172nmの真空紫外線励起下で従来の希土類硼酸塩蛍光体よりも高輝度に発光するが、147nmの真空紫外線や200~400nmの紫外線による励起下でも高輝度の黄緑色発光を呈することは言うまでもない。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

49.68g (0.22モル)

79.75g (0.22モル)

22.43g (0.03モル)

74.20g (1.20モル)

光輝度を測定したところ、その相対発光輝度は、Gdを含有しない従来の希土類硼酸塩蛍光体( $Y_{0.91}, Tb_{0.09})_2O_3 \cdot B_2O_3$ (比較例1)の発光輝度を100%とするときに、122%であった。

【0025】(実施例2~11)次に各蛍光体原料の混合割合を表1に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2~11の組成を有する蛍光体を製造した。得られた10種類の蛍光体について、実施例1と同様に真空紫外線を照射し、その発光輝度を測定したところ、各蛍光体の相対発光輝度は、表1に示す通りであった。

【0026】

【表1】

実施例	原料配合モル比				蛍光体組成	相対発光輝度(%)
	Y	Gd	Tb	B		
1	0.44	0.44	0.12	1.20	$(Y_{0.44}Gd_{0.44}Tb_{0.12})_2O_3 \cdot B_2O_3$	122
2	0.72	0.21	0.07	1.20	$(Y_{0.72}Gd_{0.21}Tb_{0.07})_2O_3 \cdot B_2O_3$	103
3	0.72	0.19	0.09	1.20	$(Y_{0.72}Gd_{0.19}Tb_{0.09})_2O_3 \cdot B_2O_3$	106
4	0.60	0.30	0.10	1.20	$(Y_{0.60}Gd_{0.30}Tb_{0.10})_2O_3 \cdot B_2O_3$	108
5	0.78	0.10	0.12	1.20	$(Y_{0.78}Gd_{0.10}Tb_{0.12})_2O_3 \cdot B_2O_3$	118
6	0.24	0.61	0.15	1.20	$(Y_{0.24}Gd_{0.61}Tb_{0.15})_2O_3 \cdot B_2O_3$	119
7	0.35	0.50	0.15	1.20	$(Y_{0.35}Gd_{0.50}Tb_{0.15})_2O_3 \cdot B_2O_3$	121
8	0.44	0.41	0.15	1.20	$(Y_{0.44}Gd_{0.41}Tb_{0.15})_2O_3 \cdot B_2O_3$	117
9	0.65	0.20	0.15	1.20	$(Y_{0.65}Gd_{0.20}Tb_{0.15})_2O_3 \cdot B_2O_3$	119
10	0.72	0.13	0.15	1.20	$(Y_{0.72}Gd_{0.13}Tb_{0.15})_2O_3 \cdot B_2O_3$	119
11	0.40	0.40	0.20	1.20	$(Y_{0.40}Gd_{0.40}Tb_{0.20})_2O_3 \cdot B_2O_3$	107

【0027】(比較例1~8)実施例と比較するために、各蛍光体原料の混合割合を表2に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にして比較例2~8の組成を有する蛍光体を製造した。得られた8種類の蛍光体について、実施例1と同様に真空紫外線を照射し、その発

光輝度を測定したところ、各蛍光体の相対発光輝度は、表2に示す通りであった。

【0028】

【表2】

比較例	原料配合モル比				蛍光体組成	相対発光輝度(%)
	Y	Gd	Tb	B		
1	0.91	0	0.09	1.20	$(Y_{0.91}Tb_{0.09})_2O_3 \cdot B_2O_3$	100
2	0.94	0	0.06	1.20	$(Y_{0.94}Tb_{0.06})_2O_3 \cdot B_2O_3$	88
3	0.97	0	0.03	1.20	$(Y_{0.97}Tb_{0.03})_2O_3 \cdot B_2O_3$	69
4	0.75	0	0.25	1.20	$(Y_{0.75}Tb_{0.25})_2O_3 \cdot B_2O_3$	89
5	0	0.97	0.03	1.20	$(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_2O_3 \cdot B_2O_3$	82
6	0	0.94	0.06	1.20	$(Gd_{0.94}Tb_{0.06})_2O_3 \cdot B_2O_3$	95
7	0	0.75	0.25	1.20	$(Gd_{0.75}Tb_{0.25})_2O_3 \cdot B_2O_3$	91
8	0.72	0.25	0.03	1.20	$(Y_{0.72}Gd_{0.25}Tb_{0.03})_2O_3 \cdot B_2O_3$	86

【0029】（評価）表1及び表2を比較すると明らかなように、実施例1～11に例示したGdとYとが特定の範囲で固溶した本発明の希土類硼酸塩蛍光体は、比較例1～8に例示した従来の希土類硼酸塩蛍光体よりも172nmの真空紫外線励起下で、より高い発光輝度を呈した。

【0030】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、従来のTb付活希土類硼酸塩蛍光体よりも高輝度の黄緑色発光を呈し、特に、希ガス放電による波長17

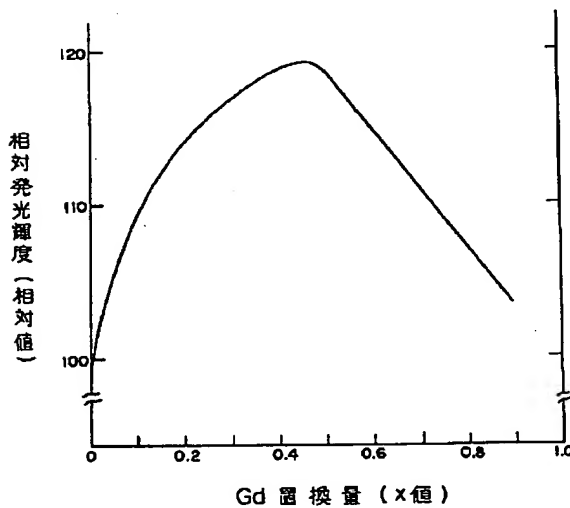
2nmの真空紫外線励起により高輝度が顕著であり、Xeを封入した水銀レス蛍光ランプをはじめとして、PDP用等、真空紫外線や紫外線を励起源とするデバイス用として有用な蛍光体を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光体の母体中に固溶したGdの固溶量と発光輝度との相関を図示したグラフである。

【図2】本発明の蛍光体の付活剤であるTbの濃度と発光輝度との相関を図示したグラフである。

【図1】



【図2】

